

RH



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

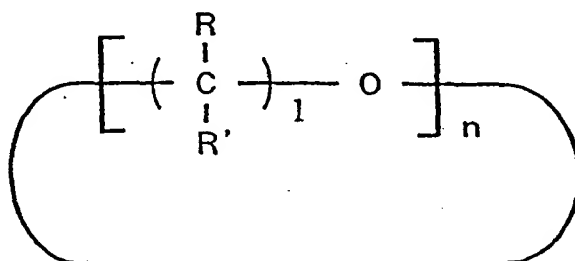
<p>(51) 国際特許分類6 C08G 59/68, C08F 2/48, C09J 163/00</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO00/12584</p> <p>(43) 国際公開日 2000年3月9日(09.03.00)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP99/04253</p> <p>(22) 国際出願日 1999年8月5日(05.08.99)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平10/243175 1998年8月28日(28.08.98) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.)(JP/JP] 〒530-8565 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号 Osaka, (JP)</p> <p>(72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてののみ) 福井弘司(FUKUI, Hiroji)(JP/JP] 〒601-8325 京都府京都市南区吉祥院八反田町8-316 Kyoto, (JP)</p> <p>(74) 代理人 宮崎主税, 外(MIYAZAKI, Chikara et al.) 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町1丁目6番5号 西村ビル Osaka, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, CA, CN, ID, IN, KR, MX, NZ, US, ZA, 欧州 特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE)</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: CATIONIC PHOTOCATALYST COMPOSITION AND PHOTOCURABLE COMPOSITION</p> <p>(54)発明の名称 光カチオン触媒組成物及び光硬化性組成物</p> <div style="text-align: center;"> <p>(1)</p> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>A cationic photocatalyst composition utilizing cationic photopolymerization; and a photocurable composition which has a sufficient pot life and can have adhesion. The cationic photocatalyst composition comprises a photosensitive onium salt and a compound represented by formula (1). The photocurable composition comprises the cationic photocatalyst composition and an epoxy compound having at least one epoxy group per molecule. In said formula, R and R' each is suitably selected among hydrogen, halogeno, a saturated hydrocarbon group, an unsaturated hydrocarbon group, a substituent comprising a suitable combination of elements such as carbon, hydrogen, oxygen, nitrogen, and sulfur, etc.; and l and n each is an integer of 2 or larger).</p>		

(57)要約

光カチオン重合を利用した光カチオン触媒組成物及び光硬化性組成物であって、十分な可使時間と接着性を発現し得るものを提供する。

感光性オニウム塩と、下記の式(1)で表される化合物とを含む光カチオン触媒組成物、並びに上記光カチオン触媒組成物と、一分子中に少なくとも1つのエポキシ基を有するエポキシ化合物を含む光硬化性組成物。

式(1) [化合物B]



(式中、R及びR'は水素元素、ハロゲン元素、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、及び炭素、水素、酸素、窒素、硫黄等の元素を適宜組み合わせる置換基等から適宜選ばれる。1及びnは2以上の整数)

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE アラブ首長国連邦	DM ドミニカ	KZ カザフスタン	RU ロシア
AL アルバニア	EE エストニア	LC セントルシア	SD スーダン
AM アルメニア	ES スペイン	LI リヒテンシュタイン	SE スウェーデン
AT オーストリア	FI フィンランド	LK スリ・ランカ	SG シンガポール
AU オーストラリア	FR フランス	LR リベリア	SI スロヴェニア
AZ アゼルバイジャン	GA ガボン	LS レント	SK スロヴァキア
BA ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB 英国	LT リトアニア	SL シエラ・レオネ
BB バルバドス	GD グレナダ	LU ルクセンブルグ	SN セネガル
BF ベルギー	GE グルジア	LV ラトヴィア	SZ スワジランド
BF ブルギナ・ファソ	GH ガーナ	MA モロッコ	TD チャード
BG ブルガリア	GM ガンビア	MC モナコ	TG トーゴ
BH バハマ	GN ギニア	MD モルドヴァ	TJ タジキスタン
BJ ブラジル	GW ギニア・ビサウ	MG マダガスカル	TZ タンザニア
BR ブラジル	GR ギリシャ	MC マケドニア旧ユーゴスラヴィア	TM トルクメニスタン
CA カナダ	HR クロアチア	MK 共和国	TR トルコ
CF 中央アフリカ	HU ハンガリー	ML マリ	TT トリニダード・トバゴ
CG コンゴ	ID インドネシア	MN モンゴル	UA ウクライナ
CH スイス	IE アイルランド	MR モーリタニア	UG ウガンダ
CI コートジボアール	IL イスラエル	MW マラウイ	US 米国
CN カメルーン	IN インド	MX メキシコ	UZ ウズベキスタン
CM 中国	IS アイスランド	NE ニジェール	VN ヴェトナム
CR コスタ・リカ	IT イタリア	NL オランダ	YU ユーゴスラビア
CJ キューバ	JP 日本	NO ノールウェー	ZA 南アフリカ共和国
CY キプロス	KE ケニア	NZ ニュージーランド	ZW ジンバブエ
CZ チェッコ	KG キルギスタン	PL ポーランド	
DE ドイツ	KP 北朝鮮	PT ポルトガル	
DK デンマーク	KR 韓国	RO ルーマニア	

明 細 書

光カチオン触媒組成物及び光硬化性組成物

5 技術分野

本発明は、光カチオン触媒組成物、及び該光カチオン触媒組成物を含む光硬化性組成物に関し、より詳細には、光照射後十分な可使時間を確保することができ、かつ硬化後の接着強度を高め得る、光カチオン触媒組成物及び光硬化性組成物に関する。

10

背景技術

従来、エポキシ基などのカチオン重合性基含有化合物を重合もしくは硬化させる光カチオン触媒としてアリールジアゾニウム塩、トリアリールスルフォニウム塩、ジアリールヨードニウム塩、ベンジルスルフォニウム塩、ホスフォニウム塩などが知られている。これらの光カチオン触媒を、カチオン重合性基を含有する化合物、例えばエポキシ樹脂、オキセタン誘導体、ビニルエーテル誘導体などと混合してなる組成物が、光重合または光硬化に利用されている。

15

上記光硬化反応を利用し得る組成物は、工業的には、塗料、コーティング剤、ワニス、複合剤マトリックス、光造形、接着剤、あるいは粘着剤などへの応用が検討されている。特に、エポキシ樹脂は、その硬化物が、密着性、耐クリープ性、耐光性、耐熱性及び耐薬品性などに優れているため、上述したような種々の用途への応用が検討されている（「新エポキシ樹脂」、垣内弘編著、昭晃堂、1985年）。

20

ところで、上述した用途では、硬化物の被着体に対する密着性や硬化物の耐光性などが優れているだけでなく、光カチオン重合により速やか

25

に硬化すること、すなわち即硬化性が求められる。例えば、塗料、コーティングまたはワニスなどに用いる場合には、光の照射の終了と同時に硬化が完了していることが望ましい。すなわち、短時間の光照射により、速やかに硬化が完了することが強く求められる。

5 他方、上記光カチオン重合を利用した接着剤もしくは粘着剤も注目されている。すなわち、このカチオン重合により得られた硬化物は、耐クリープ性、耐光性、耐水性、耐熱性及び耐薬品性などに優れており、かつ硬化後の接着強度においても優れている。さらに、金属、プラスチックもしくはガラスなどの様々な材料に対する接着性においても優れている。
10 従って、エポキシ樹脂などの光カチオン重合性化合物などの光カチオン硬化を利用した接着剤もしくは粘着剤等が提案されている。

 上記のような接着剤や粘着剤等を用いる場合、すなわち被着体同士を接合する用途においては、塗料、コーティングまたはワニスなどの用途における即硬化性も求められているものの、同時に、接合作業が可能な
15 可使時間（塗布後接合作業を行い得るまでの時間、オープンタイムとも称されている）が十分な長さを有することが強く求められている。すなわち、光照射が終了した後も、接合作業をできる程度の流動性、濡れ性及び粘着性などが発現していることが強く望まれる。

 そこで、特開昭 6 3 - 2 4 8 8 2 5 号公報には、ポリ（アルキレンオキサイド）残基部分を含む固着剤を用いた遅延硬化型 UV 硬化性エポキシ樹脂が開示されている。ここでは、上記ポリ（アルキレンオキサイド）残基部分を含む固着剤を用いることにより、紫外線露光後の皮貼りの生成が抑制されている。皮貼りとは、内部が流動性を維持しているものの、光照射後に表面層が硬化し、濡れ性や粘着性等が損なわれる状態
20 をいうものとする。
25

 しかしながら、特開昭 6 3 - 2 4 8 8 2 5 号公報においては、上記ポ

リ（アルキレンオキサイド）残基部分を含む固着剤を用いることにより皮貼りの生成が遅延されているものの、該固着剤を用いることにより、皮貼りを抑制する性質と、接着性との双方を満たしているため、これら双方の性質を独立に設計することが困難であった。

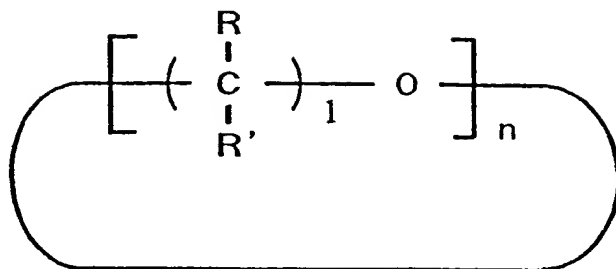
- 5 また、特開平 3 - 1 7 2 3 7 8 号公報には、ニトリルまたはビニルエーテルで置換された有機材料からなる群から選択したエポキシド硬化遅延剤を含む感光硬化性エポキシ接着剤組成物が開示されている。ここでは、ビニルエーテルで置換された有機材料を用いることにより 4 0 分程度
10 の可使時間が確保されている。しかしながら、特開平 3 - 1 7 2 3 7 8 号公報に記載の感光硬化性エポキシ接着剤組成物では、可使時間の延長については示されているものの、該接着剤組成物の接着性すなわち接着力については言及されていない。

- 15 本発明の目的は、上述した従来技術の現状に鑑み、光カチオン重合を用いた接着剤もしくは粘着剤等に好適に用いることができ、光照射後の可使時間を十分な長さとすることができると共に、硬化後の接着強度も十分な大きさとし得る光カチオン触媒組成物及び該光カチオン触媒組成物を用いた光硬化性組成物を提供することにある。

発明の開示

- 20 本発明の広い局面によれば、感光性オニウム塩と、下記の式（1）で表される化合物あるいは、式（1）を置換基として含む化合物を含むことを特徴とする光カチオン触媒組成物が提供される。

式(1) [化合物B]



式中、R及びR'は水素元素、ハロゲン元素、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、及び炭素・水素・酸素・窒素・硫黄等の元素を適宜組み合わせる。1及びnは2以上の整数。

本発明の別の広い局面によれば、上記光カチオン触媒組成物と、一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物とを含むことを特徴とする光硬化性組成物が提供される。

本発明において、好ましくは、上記カチオン重合性基はエポキシ基である。

以下、本発明の詳細を説明する。

本発明に係る光カチオン触媒組成物では、光カチオン触媒活性に優れている上記感光性オニウム塩と、式(1)で表される化合物あるいは、式(1)の構造を置換基として含む化合物とが含有されている。

上記感光性オニウム塩としては、特に限定されるわけではないが、芳香族ジアゾニウム塩、芳香族ヨードニウム塩、芳香族スルホニウム塩などを挙げることができる。好ましくは、20～80℃程度の温度で熱触媒活性が低い感光性オニウム塩が、貯蔵安定性を高める点から望ましい。

上記感光性オニウム塩の具体的な例としては、商品名イルガキュアー261（チバガイギー社製）、オプトマーSP-150（旭電化工業社製）、オプトマーSP-151（旭電化工業社製）、オプトマーSP-

170 (旭電化工業社製)、オプトマーSP-171 (旭電化工業社製)、UVE1014 (ゼネラルエレクトロニクス社製)、CD1012 (サートマー社製)、サンエイドSI-60L (三新化学工業社製)、サンエイドSI80L (三新化学工業社製)、サンエイドSI-10L (三新化学工業社製)、CI-2064 (日本曹達社製)、CI-2639 (日本曹達社製)、CI-2624 (日本曹達社製)、CI-2481 (日本曹達社製)、RHODORSIL PHOTOINITIATOR 2074 (ローヌ・プーラン社製)、UVI-6990 (ユニオンカーバイド社製)、BBI-103 (ミドリ化学社製)、MPI-103 (ミドリ化学社製)、TPS-103 (ミドリ化学社製)、MDS-103 (ミドリ化学社製)、DTS-103 (ミドリ化学社製)、NAT-103 (ミドリ化学社製)、NDS-103 (ミドリ化学社製)などを挙げることができる。

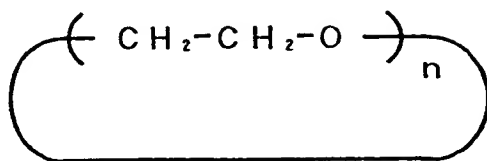
上記感光性オニウム塩は、単独で使用してもよく、あるいは複数種併用してもよい。

式(1)で示される化合物あるいは式(1)の構造を置換基として含む化合物は、本発明に係る光カチオン触媒組成物を光硬化性組成物に利用した場合の可使時間を延長するために配合されている。上記式(1)で示されるように、この化合物は、エーテル結合と、アルキレン結合とを有する環状化合物もしくは環状構造を置換基として有する化合物である限り特に限定されるものではない。上述した式(1)において、R及びR'は水素元素、ハロゲン元素、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、あるいは炭素、水素、酸素、窒素もしくは硫黄などの元素を適宜組み合わせる置換基などから適宜選択されるものであり、特に制限されるものではない。また、1及びnは、2以上の整数である。

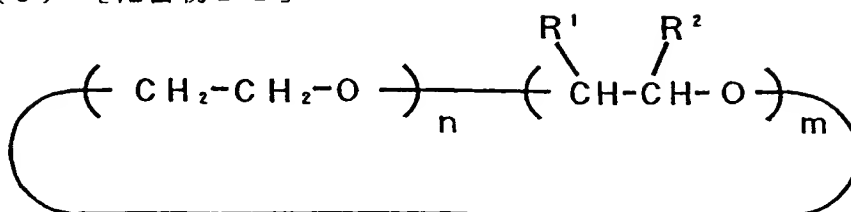
式(1)で示す化合物としては、好ましくは、下記の式(2)～(

6) で示す化合物 B 1 ～ B 5 が用いられる。

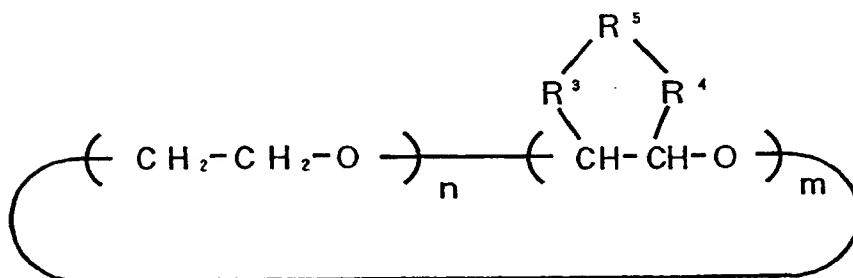
式 (2) [化合物 B 1]



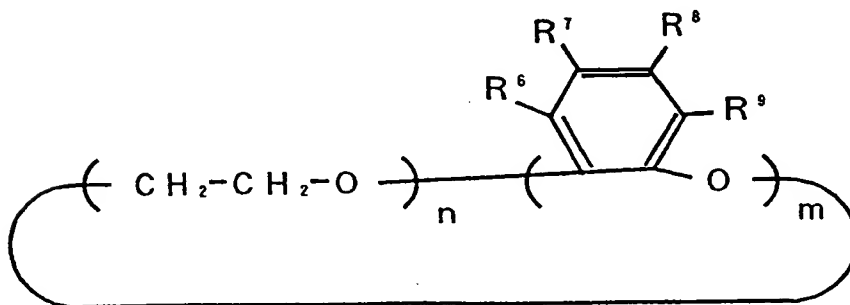
式 (3) [化合物 B 2]



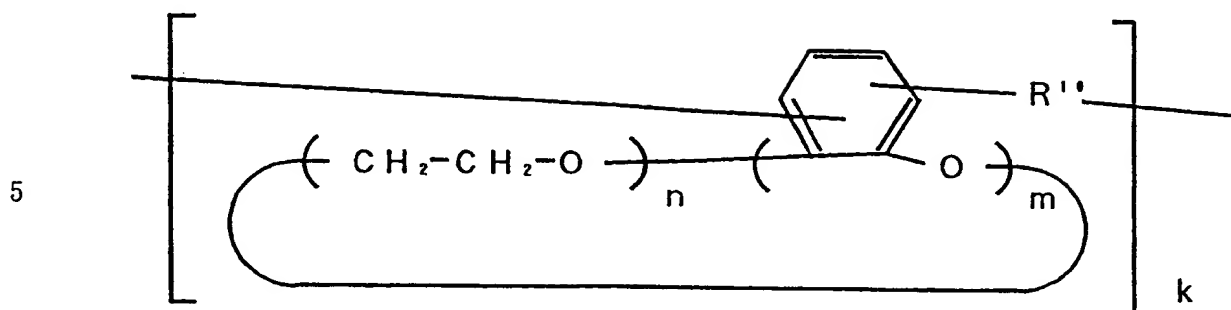
式 (4) [化合物 B 3]



式 (5) [化合物 B 4]



式(6) [化合物B5]



10 5 10 15 20 25

なお、式(3)～(6)において、 $R^1 \sim R'^0$ は水素元素、ハロゲン元素、飽和炭化水素基、不飽和炭化水素基、あるいは、炭素、水素、酸素、窒素、硫黄などの元素を適宜組み合わせる置換基などから適宜選ばれるが、特に限定されるものではない。また、 m 、 n 、 k は、それぞれ整数を示す。さらに、式(3)～(6)で示す化合物におけるユニットの連続性については、上述した式で示すようにブロック的であってもよく、ランダム的であってもよく、特に限定されるものではない。

15 20 25

式(1)で示される化合物の具体例としては、12-クラウン-4、15-クラウン-5、18-クラウン-6、24-クラウン-8、30-クラウン-10、2-アミノメチル-12-クラウン-4、2-アミノメチル-15-クラウン-5、2-アミノメチル-18-クラウン-6、2-ヒドロキシメチル-12-クラウン-4、2-ヒドロキシメチル-15-クラウン-5、2-ヒドロキシメチル-18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-18-クラウン-6、ジシクロヘキサノ-24-クラウン-8、ジベンゾ-18-クラウン-6、ジベンゾ-24-クラウン-8、ジベンゾ-30-クラウン-10、ベンゾ-12-クラウン-4、ベンゾ-15-クラウン-5、ベンゾ-18-クラウン-6、4'-アミノベンゾ-15-クラウン-5、4'-ブロモベンゾ-15-クラウン-5、4'-ホルミルベンゾ-15-クラウン-5、4'-ニト

ロベンゾー 15-クラウン-5、ビス〔(ベンゾー 15-クラウン-5)-15-イルメチル〕ピメレート、ポリ〔ジベンゾー 18-クラウン-6)-c oホルムアルデヒド〕などを挙げることができる。

5 上記式(1)で示される化合物あるいは式(1)の構造を置換基として含む化合物についても、一種のみ使用されてもよく、複数種併用されてもよい。

本発明に係る光カチオン触媒組成物において、上記式(1)で示す化合物あるいは式(1)の構造を置換基として含む化合物の配合割合については、好ましくは、感光性オニウム塩 1 重量部に対し、0.001~
10 1.00 重量部の範囲とすることが望ましい。式(1)で示す化合物あるいは式(1)の構造を置換基として含む化合物の配合割合が0.001 重量部より少ない場合には、該式(1)で示す化合物あるいは式(1)の構造を置換基として含む化合物の添加による可使時間延長効果が十分に得られないことがある。逆に、式(1)で示す化合物の配合割合が1
15 0.0 重量部を超えると、可使時間を延長し得るものの、実質上硬化反応が停止している状態に近くなり、可使時間と硬化速度の両立が困難となることがある。より好ましくは、可使時間と硬化速度の両立を果たし易いため、感光性オニウム塩 1 重量部に対し、式(1)で示す化合物あるいは式(1)の構造を置換基として含む化合物を0.01~1.0 重量部の範囲で配合することが望ましい。
20

また、本発明に係る光カチオン触媒組成物を得るに際しては、上記感光性オニウム塩及び式(1)で示す化合物あるいは式(1)の構造を置換基として含む化合物に加えて、適宜の反応性希釈剤や溶剤等を配合してもよい。

25 本発明に係る光硬化性組成物は、上記本発明に係る光カチオン触媒組成物と、一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物

とを含むことを特徴とする。

上記化合物に含まれるカチオン重合性基は、カチオン重合性を示す官能基であれば特に限定されず、例えば、ビニロキシ基、スチリル基、エポキシ基、オキセタニル基等を挙げることができる。好ましくは、エポキシ基が接着性及び耐久性に優れていることから選ばれる。

より詳しく例示すると、ビニロキシ基を含む化合物として、例えば、
n-プロピルビニルエーテル、n-ブチルビニルエーテル、イソブチル
ビニルエーテル、tert-ブチルビニルエーテル、tert-アミル
ビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、2-エチルヘキシル
10 ビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエー
テル、2-クロロエチルビニルエーテル、エチレングリコールブチルビ
ニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、安息香酸
(4-ビニロキシ)ブチル、エチレングリコールジビニルエーテル、ジ
エチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールジビ
15 ニルエーテル、テトラエチレングリコールジビニルエーテル、ブタン-1,
4-ジオール-ジビニルエーテル、ヘキサ-1, 6-ジオール-ジビ
ニルエーテル、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール-ジビニルエー
テル、イソフタル酸ジ(4-ビニロキシ)ブチル、グルタル酸ジ(4-ビ
ニロキシ)ブチル、コハク酸ジ(4-ビニロキシ)ブチルトリメチロー
20 ルプロパントリビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、
4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、6-ヒドロキシヘキシルビニル
エーテル、シクロヘキサ-1, 4-ジメタノール-モノビニルエー
テル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、3-アミノプロピルビ
ニルエーテル、2-(N, N-ジエチルアミノ)エチルビニルエーテル、
25 ウレタンビニルエーテル、ポリエステルビニルエーテル等を挙げるこ
とができるが、特に限定されるものではない。

スチリル基を含む化合物として、例えば、スチレン、p-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、p-メトキシスチレン、p-tert-ブトキシスチレン、p-クロロメチルスチレン、p-アセトキシスチレン、ジビニルベンゼン等を挙げることができるが、特に限定されるものではない。

エポキシ基を有する化合物の例としては、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、水添ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ビスフェノールA系エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、脂肪族環式エポキシ樹脂、臭素化エポキシ樹脂、ゴム変性エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、グリシジルエステル系化合物、エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化スチレン-ブタジエン-スチレンなどを挙げることもできるが、特にこれらに限定されるものではない。

上記一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物についても1種のみを用いてもよく、複数種併用してもよい。また、1つのカチオン重合性基以外に、他のカチオン重合性基を一分子中に併せ持つような化合物を用いてもよい。

本発明に係る光硬化性組成物では、上記カチオン重合性基を有する化合物の配合割合については、感光性オニウム塩1重量部に対し、10～10000重量部の範囲とすることが望ましい。カチオン重合性基を有する化合物の配合割合が10重量部より少ないと、カチオン重合性基を有する化合物が硬化しても、硬化物において十分な機械的強度を得ることができないことがあり、優れた接着力及び耐久性を期待し得なくなることがある。逆に、カチオン重合性基を有する化合物の配合割合が10000重量部を超えると、光硬化性組成物が硬化するものの、感光性オニウム塩の配合割合が相対的に小さくなり、式(1)で示す化合物あるいは式(1)の構造を置換基として含む化合物の配合割合を減らしたと

しても、硬化速度を十分に速めることが困難となることがある。

より好ましくは、前述した理由により、感光性オニウム塩 1 重量部に対し、式 (1) で示す化合物あるいは式 (1) の構造を置換基として含む化合物を 0.001 ~ 100 重量部の範囲、さらにカチオン重合性基を有する化合物を 10 ~ 10000 重量部の範囲で配合してなる光硬化性組成物が望ましい。

また、好ましくは、光重合もしくは光硬化を促進するために増感剤を添加してもよい。増感剤として例えば、アントラセン、ペリレン、コロネン、テトラセン、ベンズアントラセン、フェノチアジン、フラビン、アクリジン、ケトクマリン、チオキサントン誘導体、ベンゾフェノン、アセトフェノン等を挙げることができるが、増感性を示す限り特に検定されない。

好ましくは、増感剤としては、チオキサントン誘導体が用いられる。チオキサントン誘導体は優れた増感作用を有し、かつ取扱いが容易である。

上記チオキサントン誘導体としては、特に限定されるわけではないが、例えば、2-クロロチオキサントン、2,4-ジメチルチオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、2,4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントンなどを挙げることができる。

上記チオキサントン誘導体の配合割合については、好ましくは、感光性オニウム塩 1 重量部に対し、0.01 ~ 100 重量部の範囲とすることが望ましい。チオキサントン誘導体の配合割合が 0.01 重量部より少ない場合には、増感作用が十分に得られないことがあり、硬化が速くならないことがある。逆に、チオキサントン誘導体の配合割合が 100 重量部を超えると、増感作用が過度に現れ、可使時間を確保することが困難となることがある。

より好ましくは、上述した理由により、感光性オニウム塩 1 重量部に
対し、式（１）で示す化合物あるいは式（１）の構造を置換基として含
む化合物が 0. 0 0 1 ～ 1 0 0 重量部、カチオン重合性基を有する化合
物が 1 0 ～ 1 0 0 0 0 重量部、チオキサントン誘導体が 0. 0 1 ～ 1 0
5 0 重量部の割合で配合されている光硬化性組成物が用いられる。

本発明に係る光カチオン触媒組成物及び光硬化性組成物は、好ましく
は、3 0 0 ～ 8 0 0 n m の範囲の波長成分を含む光に感光するものであ
ることが望ましい。この場合、感光する化合物は、少なくとも感光性オ
ニウム塩と、チオキサントン誘導体である。

10 3 0 0 n m 未満の波長成分を含む光にのみ感光する場合には、光硬化
性組成物を厚く塗布すると、光照射面において前述した皮貼りが生じ易
くなると共に、表層から深部にかけて均一に硬化しないことがある。逆
に、8 0 0 n m を超える波長成分を含む光にのみ感光する場合には、皮
貼りが生じ難く、表層から深部にかけて均一に硬化するものの、十分な
15 光エネルギーを与えることが難しくなり、硬化を速めることができない
ことがある。従って、上記のように、光カチオン触媒組成物及び光硬化
性組成物においては、3 0 0 ～ 8 0 0 n m の波長成分を含む光に感光す
るものであることが望ましい。

本発明に係る光触媒組成物及び光硬化性組成物に光照射する際に用い
20 られる光源としては、特に限定されるわけではないが、3 0 0 ～ 8 0 0
n m の範囲に発光分布を有するものが好適に用いられる。このような光
源の例としては、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、
ケミカルランプ、ブラックライトランプ、マイクロウェーブ励起水銀灯、
メタルハライドランプ、ナトリウムランプ、蛍光灯などを挙げることが
25 できる。

特に、表層のみの硬化を抑制し、内部硬化を実現するには、3 0 0 n

m以下の波長の光をカットして光照射してもよい。さらに、太陽光のような自然光を用いてもよい。

本発明に係る光硬化性組成物は、接着剤や成形体を構成するための組成物等に好適に用いることができる。例えば、ホットメルト型接着剤、
5 接着シート、液状接着剤、注型成形用組成物などに好適に用いられる。

本発明に係る光硬化性組成物をホットメルト型接着剤として用いる場合には、該光硬化性組成物は、50～200℃の範囲の温度において溶融し、かつ200℃における粘度が100000cps以下であることが望ましい。50℃未満の温度で溶融すると、常温における凝集力が
10 低下し、組成物の塗布直後の初期接着性が期待できないことがある。逆に、200℃を超えて初めて溶融する場合には、高温で溶融した組成物により、被着体が熱劣化する可能性がある。また、200℃における粘度が100000cpsを超えると、光硬化性組成物の濡れ性、流れ性が著しく低下し、被着体に対する塗布作業が非常に困難となることが
15 あり、初期接着力の確保も困難となりがちとなる。

また、本発明に係る光硬化性組成物をホットメルト型接着剤として用いる場合、好ましくは、該組成物は、30～180℃の範囲の温度において、環球式測定法による軟化点が存在することが望ましい。30℃より低い温度に軟化点が存在すると、常温による凝集力が低下し、組成物
20 塗布直後の初期接着性が期待できないことがある。180℃を超えた温度に軟化点が存在すると、高温で溶融した光硬化性組成物により、被着体が熱劣化する可能性がある。

なお、上記ホットメルト型接着剤として本発明に係る光硬化性組成物を用いて被着体同士を接合する場合、光硬化性組成物を加熱溶融し、被着体の一方または双方に溶融状態で塗布し、該塗布前または塗布後に光
25 を照射し、しかる後被着体同士を貼り合わせることが好ましい。

本発明に係る光硬化性組成物をシート化することにより、光硬化性接着シートを得ることができる。この光硬化性接着シートでは、硬化前において、 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ の温度において周波数 10 Hz におけるシートの動的剪断貯蔵弾性率は $10^3\text{ Pa} \sim 10^{10}\text{ Pa}$ の範囲が好ましい。動的剪断貯蔵弾性率が 10^3 Pa 未満の場合には、凝集力が低くなり、もはやシートとしての形態を保持することが困難となる。逆に、動的剪断貯蔵弾性率が 10^{10} Pa を超えると、凝集力が強く発現するため、被着体に対する濡れ性あるいは密着性が低下し、十分な接着強度を得ることができないことがある。

10 本発明に係る光硬化性組成物は、上述したように液状の接着剤として用いることができる。この場合、好ましくは、 $0 \sim 40^{\circ}\text{C}$ の範囲において、光硬化性組成物の粘度が $1 \sim 1000000\text{ cps}$ の範囲にあることが好ましい。この粘度が 1 cps 未満の場合には、光硬化性組成物の流動性が高くなり過ぎ、塗布すべきでない部分まで流れ易くなり、作業性が低下することがある。逆に、上記粘度が 1000000 cps を超えると、流動性が著しく低下し、塗布作業が困難となることがある。

本発明に係る光硬化性組成物及び光硬化性接着シートを用いた部材の接合は、光硬化性組成物及び光硬化性接着シートなどの形態に応じて、適宜の方法で行い得る。

20 上記光硬化性組成物を接着剤として用いて接合する場合には、光硬化性組成物を被着体の一方もしくは双方に塗布した後、光を照射し、光照射後に被着体同士を貼り合わせる。この場合、光を照射しても、上記式(1)で示す化合物あるいは式(1)の構造を置換基として含む化合物の配合により十分な可使時間が確保されているため、余裕をもって貼り合わせ作業を行うことができる。

25 また、光硬化性接着シートを用いて被着体同士を接合する場合には、

被着体同士を貼り合わせる前または貼り合わせ後に、光硬化性接着シートに光を照射すればよい。もっとも、上記のように、式（１）で示す化合物あるいは式（１）の構造を置換基として含む化合物の配合により可使時間が十分な長さとなっているため、被着体の一方に光硬化性接着シートを貼付した後、光を照射し、しかる後被着体同士を光硬化性接着シートを介在させて貼り合わせることが望ましい。

本発明に係る光硬化性組成物は、接着剤だけでなく、注型成形用組成物として用いることができる。この場合、光硬化性組成物の 20℃における粘度は 100000 cps 以下であることが望ましい。100000 cps を超えると、流動性が低下し、成型型に光硬化性組成物を注型することが困難となる。

上記光硬化性組成物を用いて成型体を得る場合には、光硬化性組成物に光を照射した後、成型型に流し込み、硬化させることが望ましい。この場合においても、式（１）で示す化合物あるいは式（１）の構造を置換基として含む化合物の配合により硬化が遅延されるため、光硬化性組成物を型に円滑に流し込むことができる。また、型に光硬化性組成物を流し込んだ後に光照射する場合には、光の到達ムラが生じ、均一な成型体を得ることが困難である。これに対して、上記のように光硬化性組成物を型に流し込む前に光を照射した場合には、光硬化性組成物が光により均一に照射されることになるため、均一な成型体、すなわち硬化ムラや基本的には機械的強度のばらつきが少ない成型体を得ることができる。

本発明に係る光カチオン触媒組成物及び光硬化性組成物においては、本発明の目的を阻害しない範囲で、公知の粘着付与樹脂、増粘剤、増量剤などを適宜配合してもよい。

例えば、粘着付与樹脂としては、ロジン系樹脂、変成ロジン系樹脂、テルペン系樹脂、テルペンフェノール系樹脂、芳香族変成テルペン系樹

脂、C 5 系またはC 9 系の石油系樹脂、クマロン樹脂などを添加してもよい。特に、被着体がポリオレフィンの場合には、強い接着力を発現させ得るため、ロジン系樹脂や石油系樹脂が好ましく用いられる。

5 また、塗工性を高めるために、アクリルゴム、エピクロルヒドリンゴム、イソプレングム、ブチルゴムなどの増粘剤；コロイダルシリカ、ポリビニルピロリドンなどのチキソトロップ剤；炭酸カルシウム、酸化チタン、クレーなどの増量剤；ポリエステル、アクリルポリマー、ポリウレタン、シリコーン、ポリエーテル、ポリビニルエーテル、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリイソブチレン、ワックス類などの調整剤を
10 添加してもよい。

さらに、本発明に係る光硬化性組成物を接着剤として用いる場合、高い剪断接着力を実現させるために、ガラスバルーン、アルミナバルーン、セラミックバルーンなどの無機中空体；ナイロンビーズ、アクリルビーズ、シリコンビーズなどの有機球状体；塩化ビニリデンバルーン、アクリルバルーンなどの有機中空体などの有機中空体；ガラス、ポリエステル、レーヨン、ナイロン、セルロース、アセテートなどの単繊維などを
15 添加してもよい。

上記ガラス繊維を配合する場合には、繊維状のチップを組成物中に添加することができるが、ガラス織布に上記光硬化性組成物を含浸し、重合することにより、高い剪断接着力を得ることができる。
20

(作用)

本発明に係る光カチオン触媒組成物では、感光性オニウム塩に加えて、式(1)で示す化合物あるいは式(1)の構造を置換基として含む化合物が含まれているので、該式(1)で示す化合物あるいは式(1)の構造を置換基として含む化合物の作用により、光カチオン重合性化合物と
25 混合し光を照射した場合、硬化が遅延され、十分な可使用時間を確保する

ことができる。これは、上記式（１）で示す化合物あるいは式（１）の構造を置換基として含む化合物が環状エーテルを含む化合物であることによると考えられる。

5 また、上記式（１）に示す化合物あるいは式（１）の構造を置換基として含む化合物の作用により硬化が遅延されるが、該式（１）で示す化合物あるいは式（１）の構造を置換基として含む化合物は、硬化後の接着強度にはほとんど影響を与えない。従って、十分な可使時間を確保し得るだけでなく、光硬化性組成物の硬化後の接着強度についても十分な大きさとされる。

10 すなわち、十分な長さの可使時間と、十分な硬化後の接着強度を両立することができると共に、これらを独立して設計することができる。

本発明に係る光硬化性組成物では、上記光カチオン触媒組成物と、カチオン重合性基を有する化合物とを含むため、十分な可使時間を確保し得ると共に、硬化後の接着強度についても十分な大きさとされる。

15 また、カチオン重合性基がエポキシ基である場合には、接着性及び耐久性が一層高められる。

増感剤としてチオキサントン誘導体がさらに含有されている場合には、該チオキサントン誘導体の増感作用により硬化速度を高めることができる。すなわち、チオキサントン誘導体と、上記式（１）で示す化合物あ
20 るいは式（１）の構造を置換基として含む化合物の配合割合とを調整することにより、可使時間及び即硬化性を容易に調整することができる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の非限定的な実施例を挙げることにより、本発明をより
25 具体的に説明する。

（実施例１－光カチオン触媒組成物の調整）

約 50 ml のサンプル瓶内に、感光性オニウム塩として旭電化工業社製、商品名：オプトマー SP 170 を 20 g と、式 (1) で示す化合物として、18-クラウン-6 を 10 g とを混合し、スターラーにより攪拌し、光カチオン触媒組成物を得た。なお、18-クラウン-6 は、前述した構造の化合物 B 1 において $n = 6$ の場合に相当する。

(実施例 2 - 光カチオン触媒組成物の調整)

約 50 ml のサンプル瓶内に、感光性オニウム塩として旭電化工業社製、商品名：オプトマー SP 150 を 20 g と、式 (1) で示す化合物として、18-クラウン-6 を 10 g とを混合し、スターラーにより攪拌し、光カチオン触媒組成物を得た。

(実施例 3 - 光カチオン触媒組成物の調整)

約 50 ml のサンプル瓶内に、感光性オニウム塩としてユニオンカーバイド社製、商品名：UVI-6990 を 20 g と、式 (1) で示す化合物として、18-クラウン-6 を 10 g とを混合し、スターラーにより攪拌し、光カチオン触媒組成物を得た。

(実施例 4 - 光硬化性組成物の調整)

0.5 L のセパラブルフラスコ内において、実施例 1 で得た光カチオン触媒組成物 9 g と、エポキシ樹脂化合物としてビスフェノール A 系エポキシ樹脂（油化シェルエポキシ社製、商品名：エピコート 823）300 g と混合し、攪拌し、光硬化性組成物を得た。得られた光硬化性組成物の粘度は、25℃において 14000 cps であった。

上記のようにして得た光硬化性組成物を液状の接着剤組成物として用い、後述の評価方法により、光照射後、皮貼りが生じるまでの時間及び剪断接着力を評価した。その結果、光を照射してから皮貼りが発生するまでの時間は 90 分であった。また、剪断接着力は、 110 kgf/cm^2 であった。さらに、光照射後 5 分後に貼り合わせたことを除いては

上記と同様にしてステンレス板同士を貼り合わせた場合、剪断接着力は
1 0 3 k g f / c m² であった。

(比較例 1)

5 実施例 4 と同様にして、ただし、式 (1) で示す化合物として 1 8 -
クラウン - 6 を用いなかったことを除いては、実施例 4 と同様にして光
硬化性組成物を調整した。この光硬化性組成物の 2 5 °C における粘度は
1 4 0 0 0 c p s であった。

上記光硬化性組成物を液状接着剤として用い、実施例 4 と同様にして
評価した。その結果、光照射後皮貼りまでの時間は、1 分にも満たな
10 かった。また、ステンレス板を用いた剪断接着力は、光照射直後に貼り合
わせた場合には 1 1 3 k g f / c m² であり、光照射 5 分後に貼り合わ
せた場合には 1 k g f / c m² に満たなかった。

従って、実施例 4 及び比較例 1 の比較から、式 (1) で示す化合物を
配合してなる実施例 4 では、皮貼りまでの時間を著しく長くすることが
15 できると共に、光照射 5 分後に貼り合わせた場合の剪断接着力が著しく
高められ、従って硬化速度についても十分な大きさとされ得ることがわ
かる。

(実施例 5 ~ 8)

20 実施例 4 と同様にして、ただし下記の表 1 に示した組成比 (重量比)
となるように感光性オニウム塩及び式 (1) で示す化合物及びエポキシ
化合物を配合してそれぞれ光硬化性組成物を焼成し、実施例 4 と同様
にして評価した。結果を下記の表 1 に示す。なお、ジベンゾ 1 8 -クラウ
ン - 6 は、前述した構造の化合物 B 6 において、n = 4、m = 2、R⁶
~ R⁹ が水素である場合に相当する。

25 (比較例 2 ~ 5)

実施例 4 と同様にして、ただし式 (1) で示す化合物を用いずに、下

記の表 1 に示す組成比（重量比）で、感光性オニウム塩化合物、エポキシ化合物をそれぞれ配合し、比較例 2～5 の光硬化性組成物を得た。この比較例 2～5 の光硬化性組成物について、実施例 4 と同様にして評価した。結果を下記の表 1 に示す。

5 表 1 から明らかなように、実施例 4～8 では、感光性オニウム塩に加えて、式（1）で示す化合物が配合されているため、皮貼り発生までの時間を長くすることができ、従って接着に際しての作業性を高め得ることがわかる。

10 逆に、実施例 4～8 に対応する比較例 1～5 では、それぞれ光照射直後から急速に皮貼りが発生していた。従って、実施例 4～8 の光硬化性組成物を接着剤として用いた場合、光照射後、余裕をもって接合作業を行い得るのに対し、対応の比較例 1～5 では、光照射後ただちに貼り合わせなければ十分な接着力の得られないことがわかる。

（実施例 9）

15 実施例 1 で得た光カチオン触媒組成物 9 重量部と、脂環式エポキシ樹脂（ユニオンカーバイド社製、商品名：E R L 4 2 2 1）1 2 0 重量部と、エポキシ化 S B S（ダイセル化学工業社製、商品名：エポフレンド A 1 0 2 0）1 2 0 重量部と、粘着付与樹脂（未水添石油樹脂、三井石油化学工業社製、商品名：F T R 6 1 2 5）6 0 重量部とを、加熱オイルを循環させ得るジャケットが設けられたプラネタリーミキサーに投入
20 し、アルミ箔で全体を覆った後、1 5 0℃の温度で、3 0 r p m で 3 0 分間混合し、光硬化性組成物を得た。この組成物の粘度は、1 5 0℃で 7 0 0 0 c p s、軟化点は 9 0℃であった。

25 上記のようにして得た光硬化性組成物を、反応性ホットメルト接着剤として使用し、後述の評価方法に従って、可使時間及び剝離接着力を評価した。可使時間は 5 分であった。

光照射直後に貼り合わせた場合には、剥離接着力は $2.5 \text{ kgf} / 25 \text{ mm}$ 、光照射 5 分後に貼り合わせた場合には、 $2.3 \text{ kgf} / 25 \text{ mm}$ であった。

(比較例 6)

- 5 式(1)で示す化合物を用いなかったことを除いては実施例 9 と同様にして、光硬化性組成物を得た。この光硬化性組成物の 150°C における粘度は 7000 cps であり、軟化点は 90°C であった。

- 10 また、上記光硬化性組成物を、実施例 9 の場合と同様に反応性ホットメルト接着剤として用い、可使時間及び剥離接着力を評価した。その結果、可使時間は 1 分にも満たなかった。また、剥離接着力は、光照射直後に貼り合わせた場合には、 $2.5 \text{ kgf} / 25 \text{ mm}$ であり、光照射 5 分後に貼り合わせた場合には、貼り合わせが困難であった。

(実施例 10 及び比較例 7)

- 15 実施例 9 と同様にして、ただし、下記の表 2 に示す配合割合に従って各成分を配合し、実施例 10 及び比較例 7 の各光硬化性組成物を得た。このようにして得た光硬化性組成物について、粘度、軟化点、可使時間及び剥離接着力を実施例 9 と同様にして測定した。結果を下記の表 2 に示す。

- 20 実施例 9 及び 10 の結果から、比較例 6, 7 に比べ、式(1)で示す化合物を用いたことにより、可使時間が十分な長さとなされ、光照射後余裕をもって接合作業を行い得ることがわかる。これに対して、対応の比較例 6, 7 では、光照射直後ただちに接合作業を行わないと、十分な接着力の得られないことがわかる。

(実施例 11)

- 25 0.5 L セパラブルフラスコ中において実施例 9 で得た光硬化性組成物 100 g と、酢酸エチルトルエン (重量比 $70 / 30$) 混合液 10

0 g とを混合し、得られた光硬化性組成物溶液をベーカー式アブリケーターを用いて、表面が離型処理されたポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗工し、110℃で5分間乾燥し、厚み100μmの光硬化性
5 接着シートを得た。得られた光硬化性接着シートの25℃における周波数10Hzにおける動的剪断貯蔵弾性率は 10^6 であった。

上記のようにして得られた光硬化性接着シートの可使時間及び剥離接着力を後述の方法に従って評価した。その結果、可使時間は5分であった。また、剥離接着力は光照射直後に貼り合わせた場合2.5kgf/25mmであり、光照射5分後に貼り合わせた場合には2.3kgf/25mmであった。
10

(比較例8)

比較例6の組成物を実施例9の組成物に代えて用いたことを除いては、実施例11と同様にして光硬化性接着シート(厚み100μm)を得た。得られた光硬化性接着シートを25℃における周波数10Hzにおける
15 動的剪断貯蔵弾性率は 10^6 であった。

このようにして得た光硬化性接着シートについて、実施例11と同様にして、評価した。その結果、可使時間は1分未満であり、剥離接着力については、光照射直後に貼り合わせた場合には2.5kgf/25mmであったものの、光照射後5分後に貼り合わせた場合には貼り合わせ
20 自体不可能であった。

(実施例12)

実施例5で得た光硬化性組成物を、1000mLのシリンジに充填し、吐出口にポリ塩化ビニル管を取り付け、光硬化性組成物がポリ塩化ビニル管を流れている間に、光照射量が365nmの波長の光で900mJ/cm²の光エネルギーとなるように照射しつつ、成型型(テフロン製、
25 100mm×100mm×110mm)に注ぎ込んだ。注型後25℃で

7日間養生した後、成形型から取り出し、直方体状の成形体を得た。

(比較例 9)

実施例 1 2 と同様にして、ただし、実施例 5 の組成物に代えて比較例 2 で得た組成物を用い、同様にして成形体の製造を試みた。しかしながら、光硬化性組成物がポリ塩化ビニル管を通過している間に増粘し、型内に組成物を注ぐことが困難であり、成形体を得ることができなかった。

(評価方法)

上述した実施例 1 ~ 1 2 及び比較例 1 ~ 9 における①光照射後皮貼りするまでの時間、②剪断接着力、③可使時間及び④剥離接着力については、以下の要領で評価した。

①光照射後皮貼りするまでの時間…光硬化性組成物をステンレス板 (S U S 3 0 4) 上に $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚みとなるように塗布し、 365 nm の波長の光を強度 $30\text{ mW}/\text{cm}^2$ で 30 秒照射した後、光照射面の皮貼りの有無を指による触診で評価した。すなわち、指による触診において、濡れ感あるいは粘着感を感じなくなった場合、皮貼りが発生したと判断し、光照射後皮貼り発生までの時間を求めた。

②剪断接着力…J I S Z 6 8 5 0 に準じ、長さ 150 mm × 厚さ 2 mm のステンレス板 (S U S 3 0 4、以下被着体 A と略す。) の表面を耐水研磨紙 # 2 8 0 で研磨し、酢酸エチルで表面を脱脂乾燥させ、該ステンレス板の表面に光硬化性組成物を $50\text{ }\mu\text{m}$ の厚みに塗布した。次に、 $300\sim 370\text{ nm}$ の波長領域において、光照射量が 365 nm の波長の光で強度 $30\text{ mW}/\text{cm}^2$ 及び照射時間 30 秒となるように光を照射した。光照射後、ただちに、あるいは所定時間経過後に、別途用意した別の被着体 A を貼り合わせ、剪断接着力試験片を得た。貼り合わせ後、何れの剪断接着力試験片についても、 $25\text{ }^\circ\text{C}$ で 7 日間養生した後、引っ張り試験機を用い、引っ張り速度 $10\text{ mm}/\text{分}$ の条件で剪断接着力を測

定した。

③可使時間…②あるいは④の接着力試験片を作製するに際し、塗布した組成物に光を照射し、所定時間経過後に、別の被着体を貼り合わせるに際し、所定時間経過して貼り合わせた場合と、照射直後に貼り合わせた場合とはほぼ同じ接着力を示した場合、その所定時間の最大時間を可使時間とした。

④剝離接着力…150℃に設定されたロールコーターを用い、実施例9もしくは10及び比較例6もしくは7で得た組成物を、SPCCダル鋼板(25×125×1.6mm)に50～150μmの厚さに塗布した。次に、300～370nmの波長領域で、光照射量が365nmの波長の光で30mW/cm²の強度となるように30秒間光を照射した。

実施例9及び比較例6の場合には、光照射後及び所定時間経過後に、それぞれ、9号綿頒布(25×125mm)を重ね合わせ、23℃で2分間、0.5kgf/cm²の圧力でプレスし、剝離接着力試験片を得た。貼り合わせ後、25℃で7日間溶融した後、JIS K6854に準じ、浮動ローラー法剝離試験を行い、剝離接着力を測定した。

実施例10及び比較例7の場合には、光照射後及び所定時間経過後に、それぞれ、9号綿頒布(25×125mm)を重ね合わせ、120℃、2分間、0.5kgf/cm²の条件で加熱プレスした後、23℃で2分間、0.5kgf/cm²の圧力で再度プレスし、剝離接着力試験片を得た。何れの試験片についても、貼り合わせ後、25℃で7日間養生した後、JIS K6854に準じ、浮動ローラー法剝離試験を行い、剝離接着力を評価した。

表 1

光硬化性 組成物	光カチオン 触媒組成物	化合物 (A) (重量部)	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例	
		SP-170	2	2	5	2	6	3	7	4	8	5	
		SP-150									2	2	
		18-クワン-6	1		1		1			1			
		ジソノ-18-クワン-6							1				
		エポ-1828	100	100									
		EP4080			100	100			100	100	100		
		CHDVE					100	100					
		評価項目	粘度 (25℃) (cps)										
			皮張りするまでの時間 (分)										
			剪断接着力 (kgf/cm ²)	光照射直後に貼り合わせた場合									
光照射5分後に貼り合わせた場合													

表 1 における商品名の詳細は以下の通り。

エピコート 8 2 8 : ビスフェノール A 系エポキシ樹脂 (油化シェルエ
ポキシ樹脂)

EP-4080 : 水添ビスフェノール A エポキシ樹脂 (旭電化社製)

5 CHDVE : シクロヘキサンジメタノールジビニルエーテル

表 2

10					実施例	比較例	実施例	比較例	
					9	6	10	7	
15	光硬化性組成物	光カチオン触媒組成物	化合物(A) (重量部)	SP-170	2	2	2	2	
			化合物(B) (重量部)	18-クラウン-6	1		1		
		化合物(C) (重量部)		ERL4221	40	40			
				エポンドA1020	40	40	60	60	
				エポトRXE21			40	40	
		粘着樹脂 FTR6125		20	20				
		20	評価項目	粘度(150℃)(cps)			7000	7000	510000
軟化点(℃)				90	90	80	80		
可使時間(分)				5	<1	5	<1		
剥離接着力(kgf/25mm)	光照射直後に貼り合わせた場合			2.5	2.5	2.3	2.1		
	光照射5分後に貼り合わせた場合			2.3	貼合不可	2.2	貼合不可		

表 2 における商品名の詳細は以下の通り。

E R L 4 2 2 1 : 脂環式エポキシ樹脂 (ユニオンカーバイド日本社製)

エポフレンド A 1 0 2 0 : エポキシ化 S B S (ダイセル化学工業社製)

エピコート R X E 2 1 : 脂肪族エポキシ樹脂 (油化シェルエポキシ樹脂)

F T R 6 1 2 5 : 未水添石油樹脂 (三井石油化学工業社製)

発明の効果

本発明に係る光カチオン触媒組成物では、光カチオン重合性触媒としての感光性オニウム塩に対し、式 (1) で示す化合物が配合されているので、光カチオン重合性化合物と共に用い、光を照射した場合、式 (1) で示す化合物の作用により、光照射後十分な可使時間を確保することができると共に、硬化後の接着性が、通常的光カチオン重合触媒を用いて硬化させて得られた接着性と同等の接着性を示す硬化物を与える。

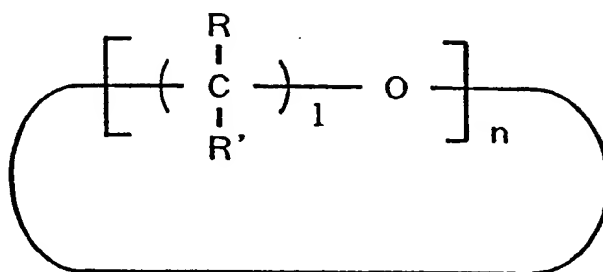
従って、本発明に係る光硬化性組成物では、光照射後の可使時間が長いため、余裕をもって接合作業などを行い得ると共に、硬化後には、十分な接着強度等を発現させることができる。

また、カチオン重合性基がエポキシ基である場合には、接着性及び耐久性をさらに高め得る。

請 求 の 範 囲

1. 感光性オニウム塩と、下記の式（1）で表される化合物あるいは式
 （1）の構造を置換基として含む化合物を含むことを特徴とする光カチ
 オン触媒組成物。

式（1）〔化合物B〕



（式中、R及びR'は水素元素、ハロゲン元素、飽和炭化水素基、不
 飽和炭化水素基、及び炭素・水素・酸素・窒素・硫黄等の元素を適宜組
 み合わせて成る置換基等から適宜選ばれる。1及びnは2以上の整数）

2. 請求項1に記載の光カチオン触媒組成物と、

一分子中に少なくとも1つのカチオン重合性基を有する化合物とを含
 むことを特徴とする光硬化性組成物。

3. カチオン重合性基が、エポキシ基であることを特徴とする請求項2
 に記載の光硬化性組成物。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/04253

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁶ C08G59/68, C08F2/48, C09J163/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁶ C08G59/68-72, C08F2/48-50, C09J163/00-10

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 3-172378, A (Minnesota Mining and MFG Company), 25 July, 1991 (25.07.91), Claims & EP, 429250, A1	1-3
A	JP, 63-248825, A (General Electric Company), 17 October, 1988 (17.10.88), Claims & EP, 276716, A1 & US, 4857562, A & US, 4929305, A	1-3
A	JP, 10-219200, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 18 August, 1998 (18.08.98), Claims & EP, 819746, A2	1-3
A	JP, 10-120988, A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 12 May, 1998 (12.05.98), Claims (Family: none)	1-3

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
01 November, 1999 (01.11.99)

Date of mailing of the international search report
16 November, 1999 (16.11.99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G59/68, C08F2/48, C09J163/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl.⁸ C08G59/68-72, C08F2/48-50, C09J163/00-10

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P, 3-172378, A (ミネソタ マイニング アンド マ ニユファクチュアリング カンパニー), 25. 7月. 1991 (25. 07. 91), 特許請求の範囲&EP, 429250, A 1	1-3
A	J P, 63-248825, A (ゼネラル・エレクトリック・カン パニー), 17. 10月. 1988 (17. 10. 88), 特許請 求の範囲&EP, 276716, A1&US, 4857562, A &US, 4929305, A	1-3
A	J P, 10-219200, A (積水化学工業株式会社), 18. 8月. 1998 (18. 08. 98), 特許請求の範囲&EP, 8 19746, A2	1-3
A	J P, 10-120988, A (積水化学工業株式会社), 12.	1-3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 11. 99

国際調査報告の発送日

16.11.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

印

4 J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
	5月. 1998 (12. 05. 98) , 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	